

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-245030

(43)Date of publication of application : 29.09.1989

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
B29C 55/12
// C08G 75/02
B29K 81:00
B29L 7:00

(21)Application number : 63-072980

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 25.03.1988

(72)Inventor : KOBAYASHI HIROAKI
DEGUCHI OKITSU

(54) BIAXIALLY ORIENTED POLY-P-PHENYLENE SULFIDE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a biaxially oriented film, consisting essentially of a specific poly-p-phenylene sulfide and having high level of mechanical characteristics and dimensional stability with excellent clarity and no defect.

CONSTITUTION: A biaxially oriented film, consisting of a resin consisting essentially of a poly-p-phenylene sulfide containing 20W1,000ppm group IA and/or group IIA metal of the periodic table with 100W600ppm, preferably 150W500ppm nitrogen content and having 30,000W90,000 weight-average molecular weight (Mw) and a ratio (Mw/Mn) of the Mw to number-average molecular weight (Mn) within the range of 3W10, preferably 4W8. Furthermore, mechanical characteristics and dimensional stability of a polymer having 90W95° C, especially 92W95° C glass transition point are more remarkably improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

平1-245030

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)9月29日

C 08 J 5/18
B 29 C 55/12
// C 08 G 75/02
B 29 K 81:00
B 29 L 7:00

CE Z

8720-4F

NTX

7446-4F
8830-4J

4F 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 2軸配向ポリ-*p*-フェニレンスルフィドフィルム

⑮ 特 願 昭63-72980

⑯ 出 願 昭63(1988)3月25日

⑰ 発 明 者 小 林 弘 明 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑱ 発 明 者 出 口 雄 吃 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業
場内

⑲ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

2軸配向ポリ-*p*-フェニレンスルフィドフ
ィルム

2. 特許請求の範囲

周期律表第ⅠA族及び／又は第ⅡA族の金属を
20ppm～1000ppm含有し、かつ窒素含
有量が100～600ppmであるポリ-*p*-
フェニレンスルフィドを主成分とし、重量平均分子
量M_wが3万～9万であり、重量平均分子量M_w
と数平均分子量M_nとの比M_w/M_nが3～10
の範囲にある樹脂からなることを特徴とする2軸
配向ポリ-*p*-フェニレンスルフィドフィルム。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、2軸配向されたポリ-*p*-フェニ
レンスルフィドフィルムに関する。

〔従来の技術〕

近年、ポリ-*p*-フェニレンスルフィドの2軸
配向フィルムは、その耐熱性、耐加水分解性など

を生かして、F種電気絶縁薄葉材料として、多く
の電気機器、電子部品分野で注目されている。こ
のフィルムは、数多くの特徴を備えているが、汎
用の工業用フィルムであるPET(ポリエチレン
テレフタレート)フィルムに比べて機械的特性特
に引張破断強度が少し低目であること、更に熱膨
脹係数が大きすぎるなどの問題点がある。

ポリ-*p*-フェニレンスルフィド樹脂は、従来
射出成形品として開発が進められてきており、フ
ィルムのために適した樹脂組成については、ポリ
-*p*-フェニレンスルフィドの分子量や架橋度
(または溶融時の粘度や非ニュートン係数)に関
する知見(特開昭56-62121)や溶融粘度と分子量
の関係に関する記載(特開昭61-89026)は、ある
ものの、化学的なポリマ組成やポリマの分子量分
布とフィルムの特性とを結びつけるような考えは
全く知られていない。

但し、押出に適したポリ-*p*-フェニレンスル
フィド樹脂組成物としては、ポリマーの水洗を十
分に行ない、副生物である食塩の含量をできるだ

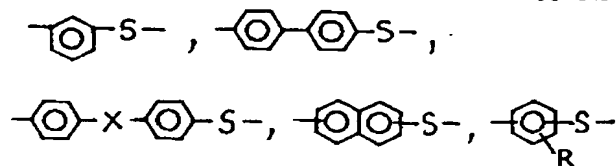
け、少なくすることは、知られている。この方法に(2)よると、ポリマー中の異物が減少して、成形品の清澄度が改善されるが、得られたフィルムの機械的特性や寸法安定性については未だ満足することができない。

また、ポリマーの結晶化に影響を与える方法として、金属カチオンを約50から5000ppm含有させるため、該カチオンの酸化物や水酸化物でポリ-D-フェニレンスルフィドを処理する方法等が知られている(特開昭57-78257号)。この方法によると、ポリマーの結晶化速度は高められるが、得られたフィルムの機械的特性や寸法安定性については、やはり満足することができない。

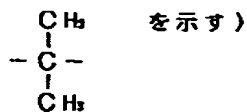
また、ポリ-D-フェニレンスルフィド樹脂中の金属分の含量をコントロールして、フィルムなどの押出成形品の成形時の発泡や、表面粗度を改善することは知られている(特開昭 62-156162)が、この方法も、得られたフィルムの機械的特性などを満足させるものではない。

[発明が解決しようとする課題]

れるフィルムの耐熱性、寸法安定性及び機械的特性などを損う。繰り返し単位の30モル%未満(好ましくは15モル%未満)であれば、共重合可能なスルフィド結合を含有する単位が含まれていても差支えない。このような単位として例えば、



(但し、Rは $-\text{COOH}$ 又は $-\text{SO}_3\text{H}$ 、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 又は



を挙げることができる。

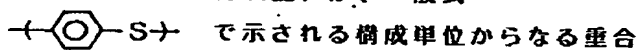
この発明のフィルム中には、ポリ-D-フェニレンスルフィドの重量に対し、20~1000ppm、好ましくは100~600ppmの周期律表第ⅠA族又は第ⅡA族の金属を含む。第ⅠA族又は第ⅡA族金属が1000ppm越えると、ポ

リマーの清澄度が悪化する。第ⅠA族の金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等を挙げることができるが、後述するように重合原料として、実際には、硫化ナトリウムを使用することが多く、その場合は、第ⅠA族金属は主としてナトリウムを指す。また第ⅡA族の金属は、Mg、Ca、Baなどが挙げられるが、Mg又はCa、特にCaが好ましい。

[課題を解決するための手段]

本発明は、周期律表第ⅠA族及び/又は第ⅡA族の金属を20ppm~1000ppm含有し、かつ窒素含有量が100~600ppmであるポリ-D-フェニレンスルフィドを主成分とし、重量平均分子量Mwが3万~9万であり、重量平均分子量Mwと数平均分子量Mnとの比Mw/Mnが3~10の範囲にある樹脂からなることを特徴とする2軸配向ポリ-D-フェニレンスルフィドフィルムに関するものである。

本発明において、ポリ-D-フェニレンスルフィドとは、繰り返し単位の70モル%以上(好ましくは85モル%以上)が、一般式



で示される構成単位からなる重合体をいう。かかる成分が70モル%未満では、ポリマーの結晶性、熱転移温度等が低くなり、得ら

るフィルムは、リチウム、ナトリウム、カリウム等を挙げることができるが、後述するように重合原料として、実際には、硫化ナトリウムを使用することが多く、その場合は、第ⅠA族金属は主としてナトリウムを指す。また第ⅡA族の金属は、Mg、Ca、Baなどが挙げられるが、Mg又はCa、特にCaが好ましい。

第ⅠA族又は第ⅡA族の金属は、いずれもポリマー中に吸蔵された形態で存在しており、異相系の微粒子として存在しているわけではない。従って、フィルムの加工時に無機微粒子を添加したような場合は、本発明の意味する金属含有量(多分金属イオンの形になっている)の測定のためには、フィルムを溶解または溶解して十分に細かいフィルターで濾過するといった前処理をすることが必要となる。

金属含有量が上記範囲を越えると、フィルムの清澄性が悪化し、表面粗度がコントロールできなくなることがあり、またフィルムの機械的特性も

悪化する。これはポリー

-フェニレンスルフィド分子の延伸が阻害され、十分な配向が進みにくいためであると考えられる。また、この範囲以下では、ポリマの熱安定性が不足するようになり、溶融押出時の発泡現象などのため、結果的に微小気泡を含んだフィルムとなってしまふ。

更に、ポリー

-フェニレンスルフィドは100ppm~600ppm、好ましくは150~500ppmの窒素含有していることが好ましい。窒素含有量がこの範囲を越えると、フィルムの機械特性が劣化し、この範囲以下では、ポリマ熱安定性の低下を伴うため発泡、特性劣化などの弊害が顕在化する。

これら要件を満足したフィルムのうちでも、更にポリマのガラス転移点为好ましくは90~95℃、より好ましくは92~95℃であると、本発明フィルムの目的である機械的特性、寸法安定性の向上は更に顕著となる。

ポリー

-フェニレンスルフィドの重量平均分子量は3万から9万、好ましくは4万から7万5

(3) 千である。重量平均分子量が3万未満では、この組成物を用いた成形品の機械特性が不十分であり、9万を越えると成形が困難になる。

ポリー

-フェニレンスルフィドの重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n は3~10、好ましくは4~8である。10を越えると、製造される成形品の機械的特性が劣化する。が3より小さいものは、工業的な方法で製造することが困難である。

これらの要件を満足した本発明の2軸配向ポリー

-フェニレンスルフィドフィルムは優れた機械的特性及び寸法安定性を有している。

本発明のフィルム中には、フィルムの表面形成、色調改質、品質改良を目的として、無機系の充填剤、滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などの添加剤を含有していたり、他のポリマとのブレンドの状態であってもよい。これらの添加剤及び/又は他のポリマーの組成物中の含有量は20重量%未満、より好ましくは10重量%未満であることが好ましい。但し、ポリー

-フェニ

レンスルフィドと相性がよく、本発明の目的を維持できる異種ポリマとのリブレンドの場合は、30重量%未満まで含有することができる。このようなポリマとしては、ポリアリレート系ポリマ（例えば“Uポリマ”）やポリスルフィド系

$$\text{-(}\bigcirc\text{-X-}\bigcirc\text{-S)}_n\text{-}$$

でXが SO_2 、COなどのポリマーが例として挙げられる。

本発明のフィルムは、以下のようにして製造することができる。まず、常法に従い、ポリー

-フェニレンスルフィドを製造する。すなわち、ポリー

-フェニレンスルフィドは、例えば、N-メチルピロリドンのような極性有機溶媒中で硫化アルカリとジハロベンゼンとの反応により合成される。最も一般的には、硫化アルカリとしては硫化ナトリウム、ジハロベンゼンとしては、p-ジクロロベンゼンを使用し、通常200~300℃程度に数時間加熱して重合を完了する。重合の際のポリマ濃度及び重合時間を制御することによって重量平均分子量を制御することができる。ポリマーの回収は、常法に従い、例えば系を高温下にフラ

ッシュし、溶媒を蒸発させる方法や、水中又は適当な溶媒中への再沈法によって行なうことができる。

回収したポリマーを、必要に応じて例えばジフェニルエーテルのような、ポリー

-フェニレンスルフィドと親和性のある有機溶媒で高温洗浄して低分子量分を溶解させ、分子量分布係数 M_w/M_n を制御することができる。低分子量分の量が少なくなるほど、 M_w/M_n が低下する。低分子量分は、フィルムに成形加工した状態で、キシレン抽出量が2重量%以下であることがこのましい。更にこの方法によって、ポリマ中の窒素含量をコントロールすることも可能である。低分子量分の中の特有な成分が窒素含量が相対的に多いためと考えられ、フィルム用ポリマの品質コントロール法として有用な手段とすることができる。

次に、得られたポリー

-フェニレンスルフィドを水洗する。水洗の回数が増えるに従って、ポリマー中に吸蔵されているナトリウムのような第I A族金属の残存量は、水洗の回数の他に水の温

度、量及び圧力等により制御することができる。
また、第Ⅰ族金属の含有量がこの発明の範囲内にまで下がった後に更に水洗を続行する場合には、ポリマー中の第ⅠA族金属の量を制御するために、水洗に用いる水にナトリウムのような第ⅠA族金属を含ませておいてもよい。なお、ポリマー中の第ⅡA族金属含有量のコントロールは、水洗に用いる水の中の第ⅡA族金属の含有量、即ち、金属酸化物や水酸化物の量をコントロールすることによって可能である。

水洗後、樹脂組成物を乾燥すると、フィルム用樹脂組成物として溶融押出に供することができる。

上述の方法で製造したポリマーフェニレンスルフィドを必要に応じて添加物、ブレンドポリマー等を混練し、エクストルーダーを用いて常法により溶融押出し、冷却固化して非晶フィルムを得る。エクストルーダーからキャストまでは、例えば320℃、30分間滞留する。

次に、この非晶フィルムを長手方向(MD)及び幅方向(TD)に延伸する。延伸は、逐次2軸

(4)

延伸同時2軸延伸のいずれにより行なうことができる。例えば逐次2軸延伸の場合、90～120℃に加熱された周速の異なる複数のロール間で3.5～4.5倍長手方向に延伸後、90～120℃のテンター中で幅方向に3～4倍延伸する。

次に、このようにして2軸延伸されたフィルムを常法どおりに、例えば220～290℃で1秒から50秒間定長加熱処理し、2軸配向ポリマーフェニレンスルフィドを得る。

[測定法]

(1) 平均分子量及び分子量分布

ゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した。

用いた機器、測定条件は以下のとおりであった。

装置：ゲル浸透クロマトグラフ GPC-244

(WATERS 社製)

データ処理：東レリサーチセンタ(株)製ゲル浸透クロマトグラフィーデータ処理システム

カラム：SHODEX KF-80M

溶媒：1-クロロナフタレン

流速：0.7ml/分

温度：210℃

試料：濃度-0.05%

溶解性-完全溶解

濾過-行なわず

注入量：0.3ml

検出機：水素炎イオン化検出器(FID)

分子校正：ポリスチレン

(2) 金属含有量、窒素含有量

ポリマーを320℃まで昇温して溶融し、1μmカットのステンレス焼結繊維のフィルターで、濾過するか、ポリマーを200℃のβ-クロロナフタレンに溶解した溶液を1μmカットフィルターで濾過した後、常法によって元素分析した。なお、1μmカットフィルターでもなお異相系の異物が存在している場合、更に高精度のフィルターを使用し、これを除去した後、ポリマー自身の中に含まれる金属成分を分析した。分析はプラズマ発光分析法により行なった。

窒素の定量分析は、ポリマーを水素気流中、Ni触媒下、700～750℃にて試料中のNをN

Hとし、電量滴定法によるテルミューレン法の常法により分析した。

(3) 溶融粘度

高化式フローテスター(測定温度300℃、剪断速度200/秒)法によって測定した。

(4) 引張り破断強度(kg/mm²)

JIS C-2318法によった。

(5) 熱膨脹係数(mm/mm/℃)

真空理工(株)製サーモメカニカルアナライザーTH-3000かたを用いて測定した。

(6) 清澄性

樹脂組成物を300℃にてプレス成形し、次いで急冷して厚さ約100μmの透明シートを成形して、透過型顕微鏡(200倍)にて異物の程度を観察した。

(7) 発泡のレベル

フィルム中の微細気泡を観察し、次の基準でランク分けした。

発泡ランク	状 態
5	全く発泡が認められない
4	肉眼でようやく見える程度の発泡が部分的にある
3	ほぼ全面に微細な発泡がある
2	一部0.5mm以上の大きな発泡を含む
1	全面に大きな発泡がある

(7) ガラス転移点

フィルムの小編を300から310℃で溶融プレス後、氷水中でクエンチし、DSC(示差熱分析)用の非晶テストピースを得る。常法によりDSCで昇温し、ガラス転移点を測定する。

[実施例]

1kℓ容量のオートクレーブに硫化ナトリウム9水塩1モル、無水の安息香酸ナトリウム0.3キロモル、N-メチルピロリドン250ℓをいれ、攪拌下で窒素雰囲気下に210℃まで昇温するとともに、脱水を行ない、160ℓの水と5ℓのN-メチルピロリドンを除去した。次いで系を17

次に、この非晶フィルムを95℃に加熱したロールに接触させ、周速の異なるロール間で長手方向に3.8倍延伸し、100℃のテンター内ではば方向に3.7倍延伸した。

更に、240℃で10秒間テンター内で定長熱処理し、50μm厚さの2軸配向ポリp-フェニレンスルフィドフィルムを得た。

得られたフィルムの平均分子量及び分子量分布、含有金属量、ガラス転移点、更に、長手方向の引張り破断強度、熱膨脹係数、清澄性並びに発泡レベルなどを測定した。結果を表に示す。

実施例2

1kℓ容量のオートクレーブに硫化ナトリウム9水塩1キロモル、無水の安息香酸ナトリウム0.3キロモル、N-メチルピロリドン250mℓを入れ、攪拌下で窒素雰囲気下に210℃まで昇温するとともに、脱水を行ない、160mℓの水と5mℓのN-メチルピロリドンを除去した。次いで系を170℃まで冷却した後、1.01キロモルのp-ジクロルベンゼンと2モルの1,2,4

(5) 0℃まで冷却した後、1.01キロモルのp-ジクロルベンゼンを50ℓのN-メチルピロリドンとともに添加し、窒素気流下に系を封入し、230℃にて5時間、更に270℃にて3時間攪拌下に加熱した後、系を冷却した。オートクレーブを開放して内容物をイオン交換水の中へあけ、フレーク状のポリマーを200メッシュの金網上に捕集した。これを8倍量の水で洗浄及び濾過を5回繰り返した。ここで洗浄水は、約70℃のイオン交換水を用いた。

得られたポリマーをジフェニルエーテルで常温、やく30分間洗浄、抽出して低分子量分を除去した。これをアセトン、水で常温で洗浄、濾過、乾燥し、この発明のポリマーを得た。

更に、得られた樹脂組成物を原料として、溶融押出によりフィルムを製造した。フィルの製造は以下のようにして行なった。

得られたポリマーを、エクストルーダーを用いて常法により、310℃で溶融押出し、40℃の回転ドラム上で冷却固化し、非晶フィルムを得た。

ートリクロルベンゼンを50ℓのN-メチルピロリドンとともに添加し、窒素気流下に系を封入し、230℃にて5時間、更に270℃にて3時間攪拌下に加熱した後、系を冷却した。オートクレーブを開放して内容物をイオン交換水の中へあけ、フレーク状のポリマーを200メッシュの金網上に捕集した。これを8倍量の水で洗浄及び濾過を3回繰り返した。ここで、洗浄水は、約70℃のイオン交換水を用いた。つぎに酢酸カルシウム1gを含有するイオン交換水で1回洗浄、濾過し、更にもう1度イオン交換水で洗浄した。得られたポリマーを次に実施例1と同様にジフェニルエーテルで洗浄した。実施例1と同様にして得られたポリマーからフィルムを製造し、これを評価した。結果を表に示す。

比較例1

実施例2と同様にしてポリマーを製造した後、ジフェニルエーテル洗浄せずにそのままポリマーを乾燥した。次に、実施例1と同様にして得られた樹脂組成物からフィルムを製造し、その各種特

性を測定した。結果を表に示す。

比較例 2

5 回の水洗後、更に少量の酢酸を含んだ水で洗浄を 1 回行なったことを除き、実施例 1 と同様の操作を行なった。得られたポリマーからフィルムを製造し、そのフィルムの各種特性を測定した。結果を表に示す。

実施例 3

実施例 1 と全く同様な処方で重合し、イオン交換水で同様の洗浄を行なった。ジフェニルエーテル洗浄後の水洗も完全にイオン交換された水を使って行なわれた。

得られたポリマからフィルムを製造した結果を表に示す。

実施例 4

実施例 2 と同様に重合した後、酢酸カルシウム 10 kg を含有するイオン交換水で 60℃、1 時間洗浄した。その後の処方も実施例 2 と同様である。

結果を表に示すが、後く少量 Na を含有してい

- (6) た。この残存 Na を完全に Ca に変換するには、更に徹底して酢酸カルシウム処理をくりかえし実施する必要があるが、効果としては、実質的に本実施例と同様と考えられる。

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	実施例 3	実施例 4
	5100	5700	4200	3800	5200	5900
玻璃転移点 (200cs ⁻¹ , 300℃)	620	179	305	12	605	15
金属含量 (ppm)	8	330	710	4	0	485
金属含量 (ppm)	440	460	640	510	450	470
分子量	54000	65000	49000	46000	55000	64000
M _n	10800	11400	6000	7900	10900	11000
M _w /M _n	5.0	5.7	8.2	5.8	5.0	5.8
発泡のレベル	5	5	5	4	5	5
5 分間引き破断強度 (kg/cm ²)	26.5	26.5	22.0	21.0	25.5	26.0
熱膨張係数 (mm/mm/℃)	27x10 ⁻⁴	27.5x10 ⁻⁴	30.5x10 ⁻⁴	27x10 ⁻⁴	27.5x10 ⁻⁴	27x10 ⁻⁴
溶解性	良好	やや不溶物あり	やや不溶物あり	良好	良好	やや不溶物あり
ガラス転移点 (℃)	92.0	92.4	88.7	92.3	92.0	92.3

〔発明の効果〕

本発明のフィルムは、機械的特性、特に引張り破断強度に優れ、かつ寸法安定性が高く、また常温付近の熱膨張係数が低い。

また、本発明フィルムを与えるポリマは、熱安定性が良く、成形時の長時間の溶融状態での滞留で熱分解して、粘度低下、発泡などを呈することがないため、本発明フィルムは、清澄度が高く、微小気泡のない無欠点性を有し、またフィルムの耐熱性が優れている。

特許出願人 東レ株式会社